

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE IS BLANK (reverse)

## ⑫ 公開特許公報 (A) 昭62-117620

⑤Int.Cl.<sup>1</sup>B 01 D 53/36  
B 01 J 38/10

識別記号

101

府内整理番号

Z-8516-4D  
7158-4G

③公開 昭和62年(1987)5月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

④発明の名称 ガソリンエンジン排ガス中の窒素酸化物を除去する方法

②特 願 昭60-257734

②出 願 昭60(1985)11月19日

⑦発明者 大幡 知久 姫路市北平野2-7-1

⑦発明者 斎藤 皓一 姫路市八代富士才町782-18

⑦発明者 井上 明 枚方市伊加賀西町59-1

⑦出願人 日本触媒化学工業株式会社 大阪市東区高麗橋5丁目1番地

⑦代理人 山口 剛男

## 明細書

## 1. 発明の名称

ガソリンエンジン排ガス中の窒素酸化物を除去する方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) ガソリンエンジン排ガス中の窒素酸化物を、酸素存在下、触媒と接触せしめることにより、触媒に酸化吸収せしめ、該排ガスより窒素酸化物を除去し、触媒の窒素酸化物吸収効率が低下した時点で排ガスの触媒上通過を止め、気体状の還元剤を用いて触媒に蓄積された窒素酸化物を還元除去することにより、触媒の酸化吸収能を再生させることを特徴とするガソリンエンジン排ガス中の窒素酸化物を除去する方法。

(2) 当該触媒が、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、銀、亜鉛、クロム、モリブデン、タンクステン、バナジウム、ニオブ、タンタル、セリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、スズ、鉛、リン、イオウ、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリ

ウムよりなるアルカリ土類金属、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムよりなるアルカリ金属および白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムよりなる貴金属の群から選ばれた少なくとも1種の元素の金属、酸化物または複合酸化物から成ることを特徴とする特許請求の範囲

(1) 記載の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## [産業上の利用分野]

本発明は、燃料希薄状態で運転されるガソリンエンジンなどの内燃機関からの排ガス中の窒素酸化物(以下NO<sub>x</sub>とする。)を除去する方法に関する。

ガソリンエンジン車において、燃料希薄状態で運転されるエンジンシステムは燃料消費量が少なく燃料効率の良いエンジンである。しかし、排ガス中に酸素が過剰に存在するために窒素酸化物の除去は困難とされていた。

本発明は、これに応えるものであり、ガソリンエンジン等から排出される酸素含有排ガス中の

$\text{NO}_x$  を除去する方法に関するものである。

[従来の技術]

排ガス中の  $\text{NO}_x$  除去法としては、大別して吸着法、吸収法及び接触還元法などがあるが、接触還元法が排ガス処理量が大きく、かつ廃水処理も不用であり、技術的、経済的に有利であるため現在の脱硝技術の主流をなしている。

接触還元法には還元剤としてメタン、LPG、ガソリン、軽油、灯油等の炭化水素、水蒸あるいは一酸化炭素を用いる非選択的接触還元法と、還元剤としてアンモニアを用いる選択的接触還元法とがある。

前者の場合、酸素を含む排ガスには酸素と反応するに十分な還元剤を投入し、 $\text{NO}_x$  を還元するのに対して後者の場合、高濃度の酸素を含む排ガスでも  $\text{NO}_x$  を選択的に除去できる。

前者の非選択的接触還元法は内燃機関、主として自動車排ガスの  $\text{NO}_x$  除去に酸素がほとんどない還元雰囲気下で用いられており、また、後者の選択的接触還元法は、火力発電所などをはじめ各

種工場の固定燃焼装置から排出される排ガスの  $\text{NO}_x$  除去に用いられている。

[発明が解決しようとする問題点]

現在、主流をなしている脱硝技術、すなわち、接触還元法にも問題点がないわけでもない。

非選択的接触還元法について言えば、排ガス中の酸素濃度が高い場合、大量の還元剤を必要とするため、経済的に問題になるし、アンモニアを用いる選択的接触還元法について言えば、自動車等の  $\text{NO}_x$  の移動発生源に対してはアンモニアを供給させることができ難しく、又、 $\text{NO}_x$  の固定発生源に対しても触媒の活性低下とともに未反応のアンモニアが排出されるという2次公害の問題があり、現在、脱硝技術の主流をなしている接触還元法にも種々の解決すべき問題点が残されている。

一方、接触還元法以外の脱硝技術の主なもののは吸収法と吸着法がある。

まず吸収法は、 $\text{NO}_x$  を酸化し吸収する酸化吸収法と  $\text{NO}_x$  を吸収し還元する還元吸収法とがあるが、酸化吸収法は、たとえば次亜塩素酸ナトリ

ウム、過酸化水素、重クロム酸ナトリウム、あるいは過マンガン酸カリウムなどの酸化剤を含むアルカリ性水溶液で吸収する方法、他には、オゾンあるいは接触酸化などにより酸化した後でアルカリ水溶液で吸収する方法、電子線照射により酸化した後アンモニアと反応させ硝安で捕集する方法などである。また、還元吸収法は、たとえば亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、碘化ナトリウムなどの還元剤を含む水溶液に接触させ  $\text{NO}_x$  を窒素に還元して除去する方法、他には、 $\text{NO}_x$  を鉄の錯塩等で吸収し、共存する亜硫酸ガスで還元しアルカリ水溶液で吸収する方法などである。これらの吸収法はガス量が大きい排ガスの場合  $\text{NO}_x$  の濃度が希薄なため吸収効率が悪く、装置が大規模になるし、使用する酸化剤、あるいは還元剤が高価であるため経済上問題があるし、さらに吸収に用いた水溶液の廃水処理、あるいは、副生する硝安の取扱いなどにも配慮する必要がある。また、ガス量が多い排ガスの場合、あるいは移動発生源の場合などは大規模な装置であることが問

題となり、いずれの場合も実用化に至っていない。

つぎに吸着法は、合成ゼオライト、活性炭あるいはイオン交換樹脂などを吸着剤として用い、 $\text{NO}_x$  を吸着除去する方法であるが、吸着容量に限界があるため、共存ガスたとえば硫黄化合物、水蒸気などの影響を受け、使用時間とともに除去効率が低下し、吸着剤の交換あるいは昇温等による吸着物の脱離操作、脱離ガスの処理等を必要とすること、かつ一般に排ガス処理能力が小さいために装置が大規模になるなどの問題が多く、プロセスの実用化には至っていない。

以上、いずれの方法でも問題点は多い。

以上述べてきたように燃料希薄状態で運転されるガソリンエンジン等の酸素含有排ガス中の  $\text{NO}_x$  除去法は適切な方法がなく、本発明は、上記の点に鑑み、実用的かつ新しい脱硝方法を提供するものである。

[問題点を解決するための手段]

本発明の方法は排ガス中の  $\text{NO}_x$  を酸素存在下、触媒と接触させることにより酸化吸収させ、該排

ガスよりNO<sub>x</sub>を除去し、触媒の吸収効率が低下した時点で排ガスの通過を止め、気体状の還元剤を用いて触媒に蓄積されたNO<sub>x</sub>を還元除去することにより、触媒の酸化吸収能を再生させることを特徴とするNO<sub>x</sub>含有ガスからNO<sub>x</sub>を除去する方法である。排ガス中のNO<sub>x</sub>を従来のガス吸着剤を用いて吸着せしめる場合、その吸着機構は単純な物理的吸着であって、吸着平衡のため、残留ガスのNO<sub>x</sub>濃度に限界があり、また、温度、湿度、共存ガス等の環境条件の変化に強く影響され、NO<sub>x</sub>の吸着能力が低くなりそのため、大規模な装置を必要とする欠点があった。

本発明の第1の特徴は排ガス中のNO<sub>x</sub>を酸素存在下触媒によって酸化吸収することにある。

NO<sub>x</sub>を触媒によって酸化吸収するために、

NO<sub>x</sub>の吸着能は外部環境条件に比較的影響を受けにくく、かつ極めて希薄な濃度のNO<sub>x</sub>でも吸収除去することが可能である。それ故に従来のガス吸着剤を用いる方法に比べ、小規模な装置で排ガス処理が可能となり経済的に有利である。

あると言える。

以下本発明を詳細に説明する。

具体的な使用例を第1図に示した。

マニホールドから排出された排ガスは酸化触媒に導かれ、一酸化炭素は二酸化炭素に変換し、各種のハイドロカーボンは二酸化炭素と水に変換する。触媒A、触媒B、は空素酸化物を酸化吸収する触媒であり、並行に配列され、切り替えバルブで排ガスは触媒A、触媒B、いずれかの触媒層に導かれる。

一方の触媒層に一定時間導入されたのちに、切り替えバルブで他方の触媒層に導入される。排ガスが通過しない触媒層は水素発生装置から発生した水素を導入し再生される。

次に、本発明に使用する触媒はマンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、銀、亜鉛、クロム、モリブデン、タンクステン、バナジウム、ニオブ、タンタル、セリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、スズ、鉛、リン、イオウ、カルシウム、マグネシウム、ストロンチ

NO<sub>x</sub>の吸収機構については、單なる物理的吸着ではなく、触媒と何らかの型で強く吸着した化学的吸着であると思われる。

本発明の第2の特徴は除去効率の低下した触媒を水素等の気体状還元剤を用いて再生する点にある。

NO<sub>x</sub>を水素等の還元剤を用いて還元する方法については非選択性接触還元法として広く知られている方法であるが、この方法では、酸素が排ガス中に多量に存在した場合、酸素と反応するに十分な還元剤を投入し、NO<sub>x</sub>を還元するため、還元剤を多量に消費する点、経済的でなく、非選択性接触還元法の使用は酸素が共存しない場合か、あるいは、酸素の濃度を極力低下せしめた場合に限られていた。

本発明の方法では還元剤の消費量は触媒に吸収されたNO<sub>x</sub>を還元除去するに必要な量であり極めて少量であるため、経済上非常に有利である。又還元剤の消費量が選択性還元法と同等である点で本発明の方法は選択性接触還元法に屈す方法で

あると言える。

以下本発明を詳細に説明する。

具体的な使用例を第1図に示した。

マニホールドから排出された排ガスは酸化触媒に導かれ、一酸化炭素は二酸化炭素に変換し、各種のハイドロカーボンは二酸化炭素と水に変換する。触媒A、触媒B、は空素酸化物を酸化吸収する触媒であり、並行に配列され、切り替えバルブで排ガスは触媒A、触媒B、いずれかの触媒層に導かれる。

一方の触媒層に一定時間導入されたのちに、切り替えバルブで他方の触媒層に導入される。排ガスが通過しない触媒層は水素発生装置から発生した水素を導入し再生される。

次に、本発明に使用する触媒はマンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、銀、亜鉛、クロム、モリブデン、タンクステン、バナジウム、ニオブ、タンタル、セリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、スズ、鉛、リン、イオウ、カルシウム、マグネシウム、ストロンチ

ウム、バリウムよりなるアルカリ土類金属、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムよりなるアルカリ金属および貴金属の群から選ばれた少なくとも1種の元素の金属、酸化物または複合酸化物から成る組成物である。

触媒の形状として、ペレット状、パイプ状、板状、格子状、リボン状、波板状、ドーナツ状、その他一体化成形されたもの等を適宜選ぶことができる。又、コーチェライト、ムライトあるいはアルミナ等の格子状の担体および金網、板等の金属基材上に触媒組成物を被覆する触媒調製法も採用できる。

完成した触媒の物性については特に限定はないが、BET比表面積が大きい程好ましい。

本発明の方法が使用される処理の対象となる排ガス組成としては、窒素酸化物(NOに換算して)0.01~6.000ppm、硫黄酸化物(SO<sub>2</sub>に換算して)0~2.500ppm、酸素0.1~21容積%、炭酸ガス1~15容積%および水蒸気1~15容積%程度含有するものである。通常のポイラー排ガス、

自動車排ガス、家庭用の暖房器具の排ガスはこの範囲に入るが、特にガス組成を限定しない。次に処理温度は150～800°C、特に200～700°Cが好ましく、空間速度は1000～300,000 hr<sup>-1</sup>、特に2,000～100,000 hr<sup>-1</sup>の範囲が好適である。処理能力は特に限定はないが、0.01～10kg/cdの範囲が好ましい。処理時間は排ガス中のNOx濃度に関係するものであるため特に限定はない。

また、還元剤を用いる処理条件としては排ガスの種類、性状によって異なるが、まず還元剤の種類は水素、アンモニア、一酸化炭素、メタン等の炭化水素等の通常の還元剤を使用できるが、取扱いや2次公害の点で水素が最も好ましい。水素の場合、水の電気分解（メタノールのステムリフォーム）等で簡単に発生することが可能であるからである。

還元剤の濃度は、特に限定はないが、窒素等の不活性ガスで希釈して用いることもできる。次に還元温度は150～800°C特に200～700°Cが好ましく、空間速度は還元剤の濃度に関係するもので

あるが、10～100,000 hr<sup>-1</sup>の範囲が好適である。処理時間は特に限定はないが1分～1時間の範囲が好ましい。

以下に実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例 1

日本母子製のコーチェライトハニカム((6.6  
8インチ×3.18インチ)Φ×5.65インチL、  
400セル/平方インチ)に、触媒物質として  
LaFeO<sub>3</sub>の組成物510gを担持して触媒をえた。

同じものを2個作製し、並列にガソリンエンジンの排気ラインに装着し、10分間間隔で交互に排ガスを通過させた。

ガスを通過させていない触媒は、水の電解からえたH<sub>2</sub>ガスをH<sub>2</sub>溜めから毎分2m<sup>3</sup>で供給し、酸化吸着したNOxを還元除去した。排出される排ガス中のNOx濃度をケミルミ式分析計で測定した。入口ガス中のNOx濃度と、出口ガス中の

NOx濃度からNOxの浄化率を10分間の積算値で算出した。

該実験に用いたガソリンエンジン及び運転条件、排ガス条件は下記の通りである。

使用エンジン：排気量 2000cc

4サイクル、EFI仕様

運転条件 : 2500rpm × -200mmHg一定回転

触媒入口温度 : 400°C

入口ガス濃度 : NOx = 700ppm

空燃費 : A/F = 19.0

排出ガス中のNOx濃度は、10分間の平均濃度で100ppmであった。従ってNOx浄化率は約86%であった。

#### [発明の効果]

以上説明したような本発明の窒素酸化物除去方法については、下記に列記するように種々の特徴を有するものである。

(1) 従来の排ガス浄化システムでは、酸素過剰空気では窒素酸化物の浄化が出来なかつたが、本発明の方法により窒素酸化物の処

理が可能となった。

さらに、酸化触媒と組合わせることにより、一酸化炭素、炭化水素を除去出来、自動車排ガス規制を満足出来る。

(2) 処理装置が大規模にならず、経済的である。

(3) 窒素酸化物の還元剤が少量で処理出来るので経済的である。

(4) 副生物、廃水が出ないので、2次処理が不要である。

#### 4. 図面の簡単な説明

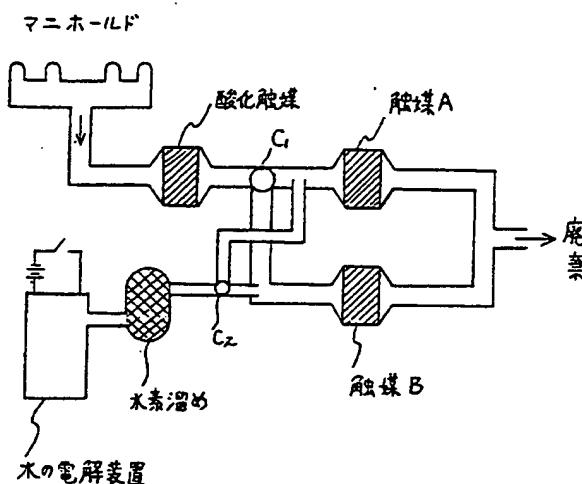
第1図は本発明の実施の1例を示すブロック図である。

図中C<sub>1</sub>およびC<sub>2</sub>はガス流路の切り替えバルブである。

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

出願人 山口剛男 (印)

第1図



THIS PAGE BLANK (USPTO)